

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

21.10.2004

REC'D 09 DEC 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 5月20日
Date of Application:

出願番号 特願2004-150393
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2004-150393]

出願人 トヨタ自動車株式会社
Applicant(s): 三菱アルミニウム株式会社

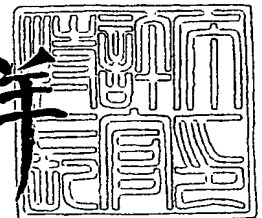
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川

洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 1043500
【提出日】 平成16年 5月20日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C22C 23/00
【発明者】
【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
【氏名】 肘井 巧
【発明者】
【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
【氏名】 北野 智靖
【発明者】
【住所又は居所】 静岡県裾野市平松85番地 三菱アルミニウム株式会社 技術開
発センター内
【氏名】 大堀 紘一
【発明者】
【住所又は居所】 静岡県裾野市平松85番地 三菱アルミニウム株式会社 技術開
発センター内
【氏名】 中浦 祐典
【発明者】
【住所又は居所】 静岡県裾野市平松85番地 三菱アルミニウム株式会社 富士製
作所内
【氏名】 松山 晴俊
【特許出願人】
【識別番号】 000003207
【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社
【特許出願人】
【識別番号】 000176707
【氏名又は名称】 三菱アルミニウム株式会社
【代理人】
【識別番号】 100099759
【弁理士】
【氏名又は名称】 青木 篤
【電話番号】 03-5470-1900
【選任した代理人】
【識別番号】 100077517
【弁理士】
【氏名又は名称】 石田 敬
【選任した代理人】
【識別番号】 100087413
【弁理士】
【氏名又は名称】 古賀 哲次
【選任した代理人】
【識別番号】 100082898
【弁理士】
【氏名又は名称】 西山 雅也
【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003-326563
【出願日】 平成15年 9月18日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 209382

【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0306635

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

質量%で下記の組成:

Al: 6%を超え10%以下、

Ca: 1.8~5%、

Sr: 0.05~1.0%、

Mn: 0.1~0.6%、および

残部: Mg および不可避不純物

から成り、かつ、

Al含有量に対するCa含有量の比 Ca/Al が0.3~0.5であることを特徴とするダイカスト用耐熱マグネシウム合金。

【請求項 2】

Ca: 2%を超え5%以下であることを特徴とする請求項1記載のダイカスト用耐熱マグネシウム合金。

【請求項 3】

Ca: 2.5~3.5%であることを特徴とする請求項1記載のダイカスト用耐熱マグネシウム合金。

【請求項 4】

更に希土類金属を0.1~3質量%含有することを特徴とする請求項1から3までのいずれか1項記載のダイカスト用耐熱マグネシウム合金。

【請求項 5】

請求項1から4までのいずれか1項に記載のマグネシウム合金から成るダイカスト製品。

【書類名】明細書

【発明の名称】ダイカスト用耐熱マグネシウム合金および同合金のダイカスト製品

【技術分野】

【0001】

本発明は、ダイカスト用耐熱マグネシウム合金および同合金のダイカスト製品に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、車両軽量化の要請に対応すべく、実用金属中で最軽量であるマグネシウム合金の適用拡大が望まれている。しかしながら、従来のダイカスト用マグネシウム合金は、高温時の変形が大きく、特に高温環境（120℃以上）に曝されるボルト締結部を有する部品への適用は進んでいない。これまで、種々のダイカスト用耐熱マグネシウム合金が開発されてきてはいるが、耐熱性（高温強度、耐クリープ性）と铸造性（ダイカスト時の割れ防止性、焼付き防止性）を同時に向上させることができず、適用範囲に限界があった。

【0003】

そこで、耐熱性と铸造性を両立させるために、例えば、特許文献1（特開2001-316752号公報）には、Al：2～6質量%、Ca：0.3～2質量%、Sr：0.01～1質量%、Mn：0.1～1質量%、および残部：Mgおよび不可避不純物から成るダイカスト用マグネシウム合金が提案されている。これにより、耐熱性と铸造性を同時に向上させることが可能になり適用範囲が拡大された。

【0004】

しかし、上記提案のマグネシウム合金であっても、要請される適用範囲を十分にカバーすることはできないため、更に耐熱性と铸造性の組合せを向上させたダイカスト用耐熱マグネシウム合金の開発が望まれていた。

【0005】

【特許文献1】特開2001-316752号公報（特許請求の範囲）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、耐熱性と铸造性とを同時に向上させて、適用範囲を拡大したダイカスト用耐熱マグネシウム合金および同合金のダイカスト製品を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記の目的を達成するために、本発明によれば、質量%で下記の組成：

Al：6%を超え10%以下、

Ca：1.8～5%、

Sr：0.05～1.0%、

Mn：0.1～0.6%、および

残部：Mgおよび不可避不純物

から成り、かつ、

Al含有量に対するCa含有量の比 Ca/Al が0.3～0.5であることを特徴とするダイカスト用耐熱マグネシウム合金が提供される。

【0008】

本発明は更に、上記マグネシウム合金から成るダイカスト製品をも提供する。

【発明の効果】

【0009】

本発明の特徴は、AlとCaの含有量の比 Ca/Al を所定の範囲内に制限したことにより、従来は不適切とされていた高含有量までAlとCaを添加しても特性劣化を起こすことなく、耐熱性と铸造性の組合せを従来の限界を超えて向上させた点にある。

【0010】

例えば、前記特許文献1'(特開2001-316752号公報)では、Al含有量の上限を6質量%、Ca含有量の上限を2質量%に限定している。限定の理由は、Al含有量については6質量%を超えるとクリープ特性が急激に低下するからであり、また、Ca含有量については2質量%を超えると鑄造割れが生じ易くなるからである、と説明されている(同公報段落0010~0012参照)。

【0011】

これに対して本発明者は、Al含有量に対するCa含有量の比 Ca/Al を0.3~0.5の範囲に限定すれば、上記公報の上限を超えてAlおよびCaを添加しても、高Al化によるクリープ特性低下も高Ca化による鑄造割れも起こすことなく、高Al化の主効果である高温強度および鑄造性の向上と、高Ca化の主効果である耐クリープ性の向上とを同時に達成することができることを新規に見出した。本発明はこの新規な知見に基づいて完成したものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明のダイカスト用耐熱マグネシウム合金の組成は、下記の理由により組成を限定した。なお、本明細書中では、特に断らない限り、成分含有量の表示における「%」は「質量%」の意である。

【0013】

[Al: 6%を超え10%以下]

Alは、Al-Ca系、Al-Sr系、Mg-Al系の金属間化合物を形成して分散強化(特に粒界強化)により室温および高温での強度を高める。また、合金の融点(液相線)を低下させて溶湯の流動性を高め、鑄造性を向上させる。本発明においては、所定範囲内の Ca/Al 比の下において、6%を超えてAlを存在させることにより、従来の限界を超えて室温および高温の強度を高めながら、良好な鑄造性を確保することができる。ただし、 Ca/Al 比を本発明の所定範囲内に制限しても、Alが過剰に存在すると耐クリープ性(高温軸力保持特性)が低下するので、Al含有量の上限は10%とする。

【0014】

[Ca: 1.8%~5%]

Caは、Al-Ca系の金属間化合物による粒界強化により室温および高温での耐力を向上させると同時に、特に耐クリープ性(高温軸力保持特性)を高める。本発明においては、所定範囲内の Ca/Al 比の下において、Ca含有量を1.8%~5%とすることにより、Alとの共存において耐力および耐クリープ性を従来の限界を超えて高めることができる。ただし、 Ca/Al 比を本発明の所定範囲内に制限しても、Caが過剰に存在するとダイカスト鑄造時に割れや焼付きが発生し易くなるので、Ca含有量の上限を5%とする。Ca含有量は、望ましくは2%を超え5%以下であり、更に望ましくは2.5~3.5%である。

【0015】

[Al含有量に対するCa含有量の比 Ca/Al : 0.3~0.5]

本発明においては、 Ca/Al 比をこの範囲内に制限したことにより、高Alによる耐クリープ性の低下や高Caによる鑄造性の劣化を生ずることなく、従来の限界を超えてAl含有量およびCa含有量を増加させることが可能となり、それにより従来より更に高温強度および耐クリープ性を高めつつ、良好な鑄造性を確保できる。高い耐クリープ性を安定に確保するためには Ca/Al 比を0.3以上とする必要があり、ダイカスト鑄造時の割れ発生を安定して低減するためには Ca/Al 比を0.5以下にする必要がある。

【0016】

[Sr: 0.05%~1.0%]

Srは、鑄造割れ防止と耐クリープ性確保の効果を更に高めるために添加する。この効果を得るにはSrを0.05%以上添加する必要があり、添加量の増加に応じて効果も大きくなるが、1.0%を超えて添加しても効果はほとんど増大しなくなる。

【0017】

〔Mn: 0.1%~0.6%〕

Mnは良好な耐食性を確保するために添加する。この効果を得るためにはMn含有量を0.1%以上とする必要がある。ただし、Mnが過剰に存在するとMn単相が析出して脆化するので、Mn含有量の上限を0.6%とする。

【0018】

本発明のマグネシウム合金は、上記組成に更に希土類金属(REM)を0.1~3%の範囲で添加することにより、耐食性が顕著に向上する。この効果を発現させるためにはREM添加量を0.1%以上とする必要がある。ただし、REM添加量が3%を超えると casting性が急激に悪化し、鑄造割れや湯廻り不良が発生してしまい、健全な鑄造品が得られないので、REM添加量は3%を上限とする。

【0019】

本発明の耐熱マグネシウム合金は特にダイカスト用に限定する。ダイカスト加工を行なうことにより、Al-Ca系やAl-Sr系の金属間化合物から構成される微細なネットワークが形成され、良好な耐熱性を確保できる。

【0020】

本発明の合金をダイカスト加工に適用して製品を得るための基本的な工程は下記のとおりである。

【0021】

合金地金→坩堝投入(*1)→溶解→温度調整→ダイカスト(*2)→製品取り出し

*1) 坩堝は鉄製を使用する。

【0022】

*2) ダイカストは、コールドチャンバー、ホットチャンバー等による。

【0023】

本発明のダイカスト用耐熱マグネシウム合金は、例えば自動車エンジンの部品のうち特にオイルパン、ヘッドカバーなどの他、トランスミッションケース等の耐熱性を必要とする部品に適用すると特に有利である。

【実施例】

【0024】

〔実施例1〕

本発明の合金組成による鑄造性および耐熱性の向上効果を確認するために以下の実験を行なった。

表1に示す組成のMg合金を、135Tonコールドチャンバーダイカストマシンを用い、下記条件にてダイカスト鑄造した。

【0025】

＜ダイカスト鑄造条件＞

型の形状・寸法: 70w×150L (ゲート側から3、2、1t) …平板

15φ×120L…丸棒

型予熱: 200℃

鑄造温度: 700~720℃

鑄造雰囲気: 1%SF₆ + CO₂

【0026】

得られた各合金サンプルについて、引張試験(試験温度: 室温(RT)、150℃)、鑄造時割れ長さ、高温軸力保持特性を測定した。高温軸力保持特性としては、下記の条件により軸力保持率を測定した。測定結果を表2および表3に一括して示す。

【0027】

＜高温軸力保持率の測定条件＞

初期軸力: 8kN、保持温度: 150℃、保持時間: 300時間

保持率: 高温保持前後の軸力を室温で測定し、軸力残存率として算出

【0028】

また、図1に個々の合金サンプルの高温軸力保持率、図2に高温軸力保持率とCa/A

1 比との関係、図 3 に鑄造割れ長さと Ca/Al 比との関係をそれぞれグラフで示す。

【0029】

特に、図 2 の結果から、高温軸力保持率は Ca/Al 比の増加に伴い増加し、実用上必要である軸力保持率 70% 以上を確保するには、 Ca/Al 比 ≥ 0.3 が必要であることが分かる。

【0030】

また図 3 の結果から、鑄造割れ長さは Ca/Al 比の増加に伴い増加し、実用上必要である割れ長さ 600 mm 以下を確保するためには、 Ca/Al 比 ≤ 0.5 が必要であることが分かる。

【0031】

以上の結果から、各成分の含有量が本発明の範囲内であって、かつ、 Ca/Al 比も本発明の範囲内である場合にのみ、鑄造割れを安定して低減しながら、強度（室温、高温）および耐クリープ性（高温軸力保持率）を向上できることが分かる。

【0032】

【表 1】

表 1

No.	名前	分析値 (wt%)				Ca/Al
		Al	Ca	Sr	Mn	
1	M310101	3.03	1.01	0.11	0.11	0.33
2	M310203	2.95	0.96	0.22	0.31	0.33
3	M310506	3.16	1.02	0.51	0.62	0.32
4	M320103	3.10	2.04	0.13	0.30	0.66
5	M320206	3.24	2.06	0.23	0.64	0.64
6	M320501	3.09	1.99	0.50	0.11	0.64
7	M330106	3.30	2.87	0.12	0.64	0.87
8	M330201	3.10	3.09	0.22	0.12	1.00
9	M330503	3.18	3.13	0.54	0.31	0.98
10	M510103	5.19	1.04	0.11	0.31	0.20
11	M510206	5.31	1.04	0.25	0.64	0.20
12	M510501	5.13	1.02	0.52	0.11	0.20
13	M520106	5.34	2.06	0.11	0.62	0.39
14	M520201	4.99	2.05	0.22	0.10	0.41
15	M520503	5.12	2.09	0.54	0.33	0.41
16	M530101	5.26	3.22	0.12	0.13	0.61
17	M530203	5.00	3.03	0.22	0.32	0.61
18	M530506	5.32	3.11	0.54	0.63	0.58
19	M710106	7.28	1.06	0.12	0.58	0.15
20	M710201	7.16	1.10	0.23	0.13	0.15
21	M710503	7.08	1.09	0.51	0.33	0.15
22	M720101	7.22	1.98	0.12	0.12	0.27
23	M720203	6.99	2.06	0.23	0.29	0.29
24	M720506	7.33	2.10	0.54	0.57	0.29
25	M730103	6.98	3.08	0.12	0.29	0.44
26	M730206	7.32	3.08	0.22	0.58	0.42
27	M730501	7.19	3.13	0.52	0.11	0.44

【0033】

【表 2】

表 2

No.	耐力 (MPa)		引張強さ (MPa)	
	RT	150	RT	150
1	133	118	195	144
2	119	115	196	145
3	143	127	198	169
4	165	134	186	170
5	164	137	204	176
6	166	133	187	161
7	186	148	203	179
8	193	145	217	177
9	199	154	200	170
10	146	129	209	163
11	148	133	234	173
12	148	127	220	169
13	155	142	227	182
14	156	135	188	172
15	165	143	207	175
16	177	149	206	195
17	172	146	218	186
18	181	154	215	198
19	160	132	244	178
20	158	133	232	179
21	160	136	234	178
22	174	145	230	189
23	166	146	229	182
24	174	148	217	190
25	176	152	234	197
26	173	156	236	203
27	177	155	231	204

【0034】

【表 3】

表 3

No.	割れ長さ	保持率
	mm	300 h 後
1	2770	55.90
2	3500	61.90
3	2310	63.43
4	2614	70.36
5	1174	70.26
6	1694	79.79
7	792	74.79
8	1852	81.62
9	3098	77.59
10	514	52.73
11	386	48.39
12	544	62.13
13	512	67.71
14	558	78.26
15	346	81.70
16	744	80.69
17	1020	77.39
18	842	80.16
19	0	15.70
20	10	21.43
21	8	30.42
22	300	62.34
23	548	61.38
24	314	68.00
25	456	79.83
26	134	81.61
27	230	88.89

【0035】

〔実施例 2〕

本発明の合金組成において REM 添加による耐食性の向上効果を確認するために以下の実験を行なった。

【0036】

表 4 に示す組成の Mg 合金を実施例 1 と同様にしてダイカスト鑄造した。表 4 に示した No. 101 ~ 105 の合金組成は、基本組成（狙い値）を 7% Al - 3% Ca - 0.5% Sr - 0.3% Mn とし、これに対する REM 添加量（狙い値）を順次 0%（無添加）、0.1%、0.5%、2.0%、3.0% としたものである（添加材の分析値はそれぞれ 0.08%、0.44%、1.77%、2.68% であった）。REM 添加には、Ce リッチ（50%）のミッシュメタルを用いた。

【0037】

得られた各合金サンプルについて、下記の条件により塩水噴霧試験を行なって耐食性を

評価した。

＜塩水噴霧試験方法＞

1. 鋳造したままの状態のダイカスト鋳造品から試験片（幅70mm×長さ50mm×厚さ3mm）を切り出した。

2. 試験片をアセトン中に浸漬して15分間超音波洗浄した後、重量（初期重量）を測定した。

3. 重量測定を済ませた試験片の鋳肌面（試験表面）以外の表面を樹脂コーティングによりマスクした。

4. 塩水噴霧試験を、5%NaCl水溶液中にて、JIS Z2371に規定された条件で行なった。

5. 試験終了後、試験片を15%クロム酸水溶液中で1分間煮沸洗浄することにより、試験片表面の腐食生成物を除去した。

6. 乾燥後、試験片の重量を測定して、初期重量との差を腐食減量とした。また腐食減量の値を試験面積と試験日数で除した値を腐食速度とした。

【0038】

図4（A）および図4（B）に、試験時間（日数）に対する腐食減量および腐食速度の変化をそれぞれ示す。REM無添加材101に比べて、REM添加材102～105はいずれも腐食減量が小さく、腐食速度が小さい。腐食減量の経時変化を示す図4（A）では各曲線は上に凸であり、これを腐食速度の経時変化に変換した図4（B）では各曲線は下に凸であり、試験時間の経過に伴い腐食の進行が遅くなる傾向があることを示している。

【0039】

図5は、腐食の進行に対するREM添加量の影響を示すグラフであり、試験時間1日と10日についてREM添加量に対して腐食速度をプロットした。いずれの試験時間についても、REM無添加（0%）に対して、REMを0.08%添加することにより腐食速度が明瞭に減少しており、添加量を0.44%、1.77%と増加させるに伴い腐食速度が更に減少する。しかし、添加量を2.68%に増加させると腐食速度は逆に増加傾向に転ずるが、それでも無添加に比べて遥かに小さい腐食速度である。このように、本発明により0.1%～3%の範囲でREMを添加することにより、無添加時に比べて耐食性が顕著に向上することが分かる。

【0040】

次に、REM添加による強度特性と耐クリープ特性への影響を調べた。

REM添加材の代表組成として0.44%添加材（103）を無添加材（101）と比較した。図6に、室温から250℃までの試験温度における（A）0.2%耐力および引張強さと（B）伸びを示す。いずれの試験温度においても0.44%REM添加材（◆プロット）は無添加材（○プロット）と同等の強度特性を備えていることが分かる。

【0041】

図7に、0.44%REM添加材（103）、無添加材（101）、およびAZ91D（代表的な公知のダイカスト用耐熱Mg合金）について、高温軸力保持率を比較して示す。試験方法は実施例1と同様である。

まず、本発明の合金はREMの添加有無によらず汎用合金AZ91Dに比べて遥かに軸力保持率が遥かに大きいことが分かる。

また、本発明の合金において、0.44%REM添加材（103）は無添加材（101）に比べて軸力保持率が10%程度低下しているが、実用上の必要値とである70%以上を十分に確保しているため、実用上十分に耐熱性と耐食性とを兼備しており、同時に、良好な鋳造性も備えており何ら問題無くダイカスト鋳造を行なうことができた。

【0042】

【表 4】

表 4

No.	名前	分析値 (wt%)								
		基本合金成分				希土類金属				
		Al	Ca	Sr	Mn	総量	Ce	La	Nd	Ca/Al
101	M730503	7.08	2.86	0.50	0.31	0	0	0	0	0.40
102	M73050301	6.75	3.24	0.54	0.16	0.08	0.04	0.03	0.01	0.48
103	M73050305	6.83	2.85	0.50	0.26	0.44	0.22	0.13	0.09	0.42
104	M73050320	6.85	2.89	0.48	0.25	1.77	0.91	0.55	0.31	0.42
105	M73050330	7.13	2.93	0.50	0.34	2.68	1.33	0.78	0.57	0.41

【産業上の利用可能性】

【0043】

本発明によれば、耐熱性と铸造性とを同時に向上させて、従来よりも広い用途範囲に適用可能なダイカスト用耐熱マグネシウム合金が提供される。

更にREM添加により、耐熱性と铸造性に加えて耐食性も同時に向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0044】

【図1】図1は、各種Mg合金の高温軸力保持率を比較して示すグラフである。

【図2】図2は、高温軸力保持率とCa/Al比との関係を示すグラフである。

【図3】図3は、铸造割れ長さとCa/Al比との関係を示すグラフである。

【図4】図4(A)および(B)は、種々のREM添加量のMg合金について、塩水噴霧試験の試験時間に対する(A)腐食減量の変化および(B)腐食速度の変化をそれぞれ示すグラフである。

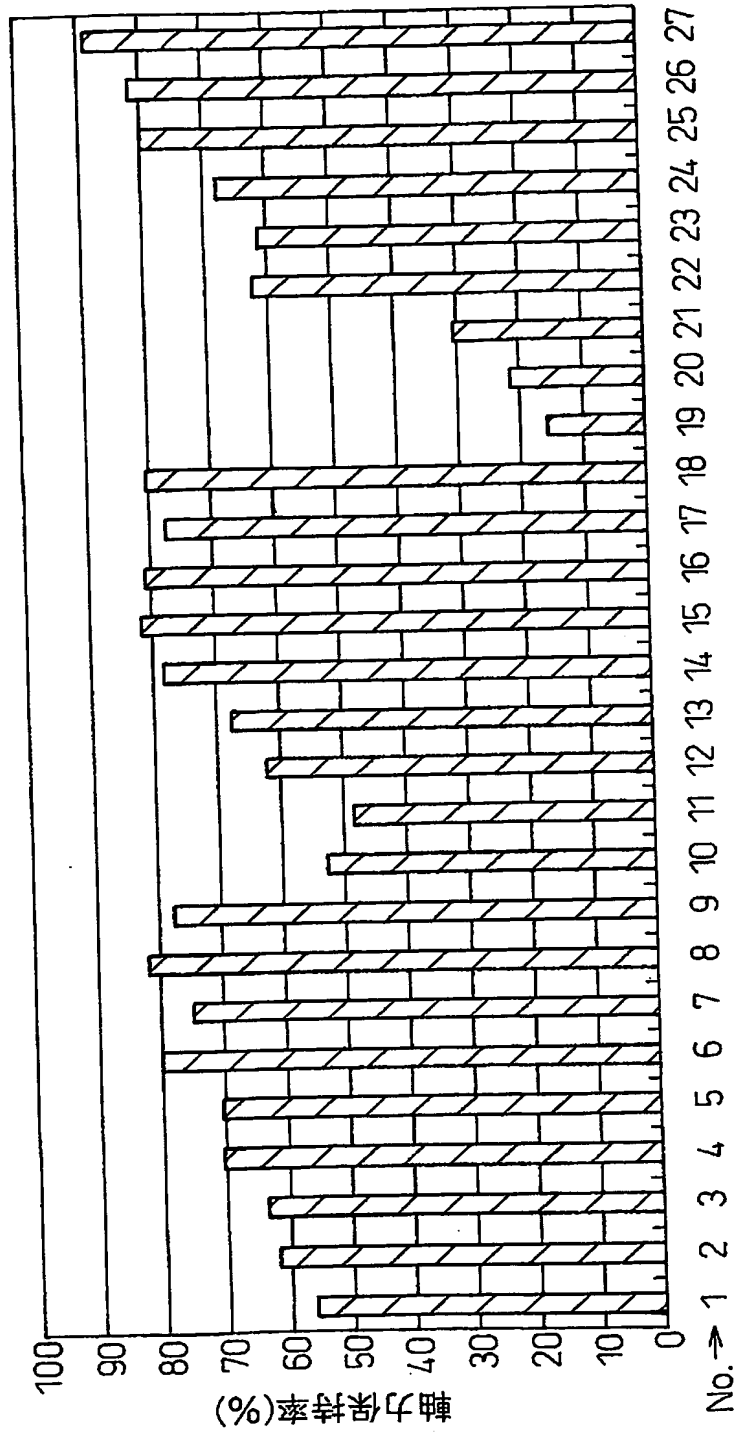
【図5】図5は、特定の試験時間(日数)について、REM添加量に対する腐食速度の変化を示すグラフである。

【図6】図6(A)および(B)は、0.44%REM添加材と無添加材について、室温～250℃の温度範囲における(A)0.2%耐力と引張強さおよび(B)伸びをそれぞれ示すグラフである。

【図7】図7は、本発明の合金のうち0.44%REM添加材および無添加材の高温軸力保持率を両者間で比較すると共に汎用合金MZ91Dと比較して示すグラフである。

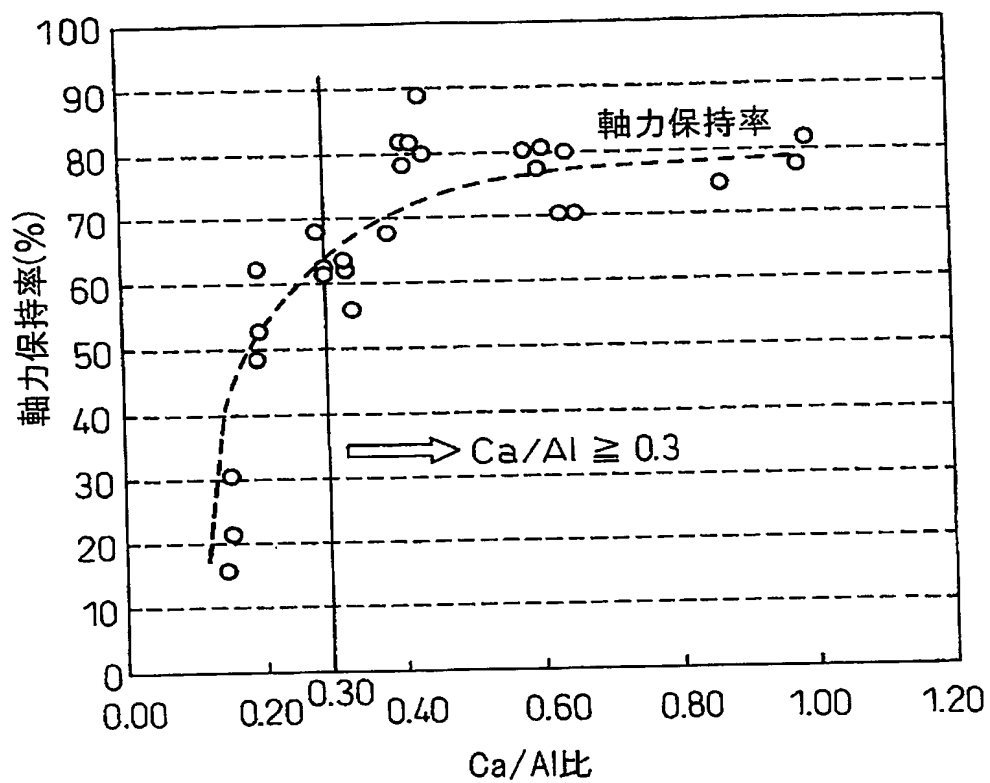
【書類名】 図面
【図 1】

図 1



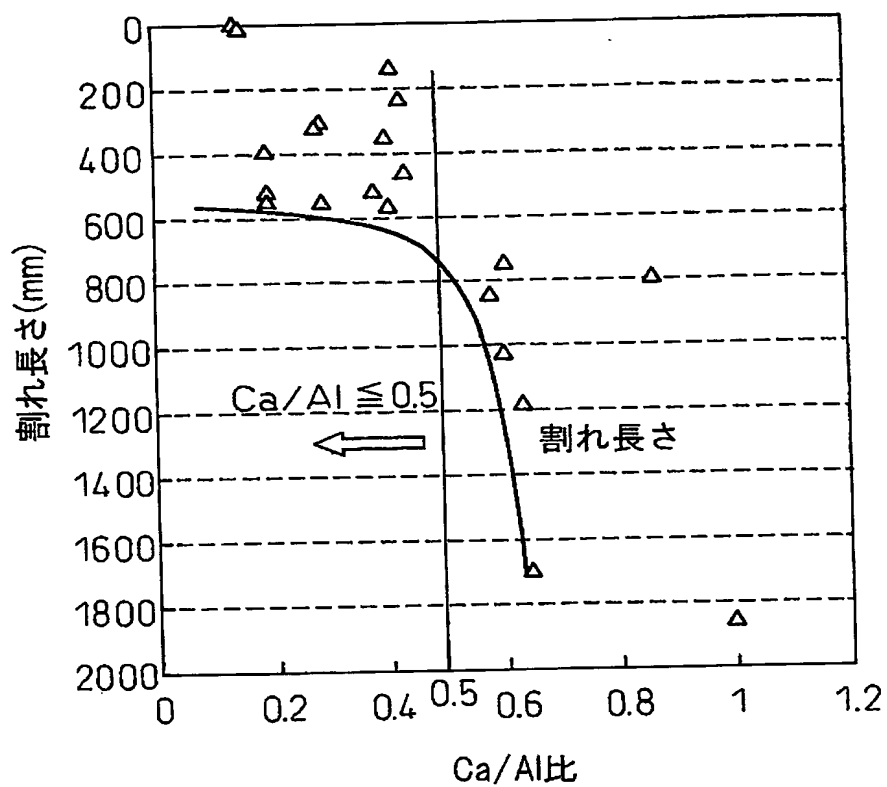
【図 2】

図 2



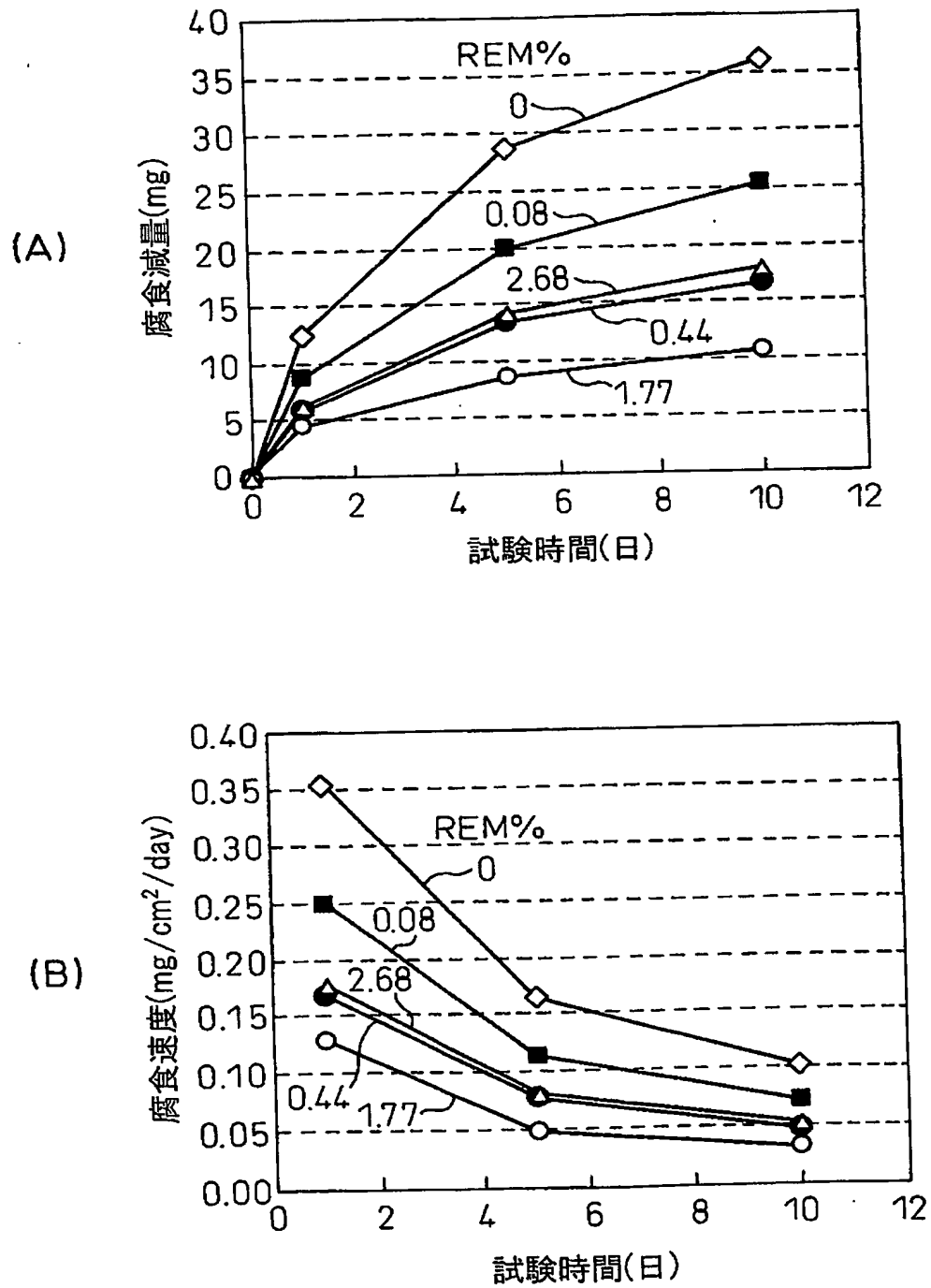
【図 3】

図 3



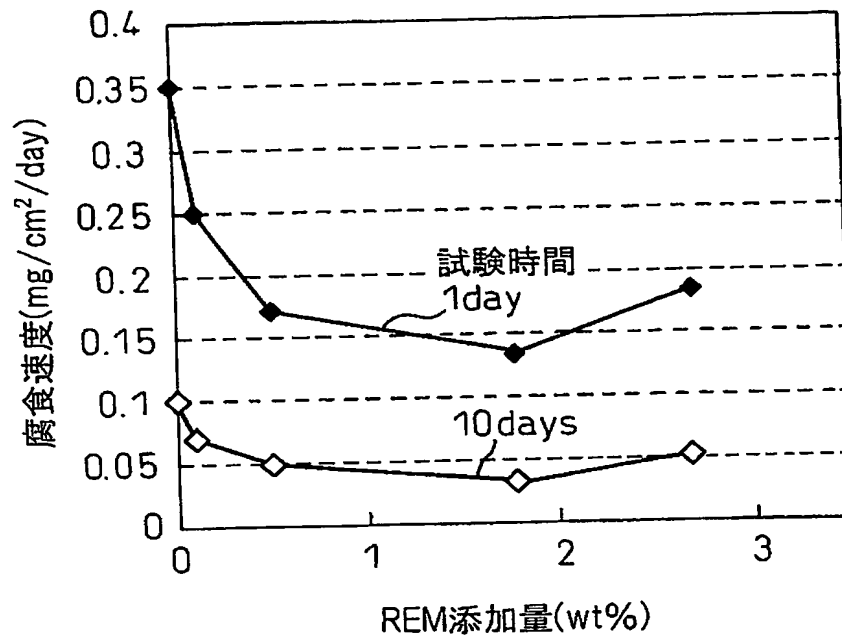
【図 4】

図 4



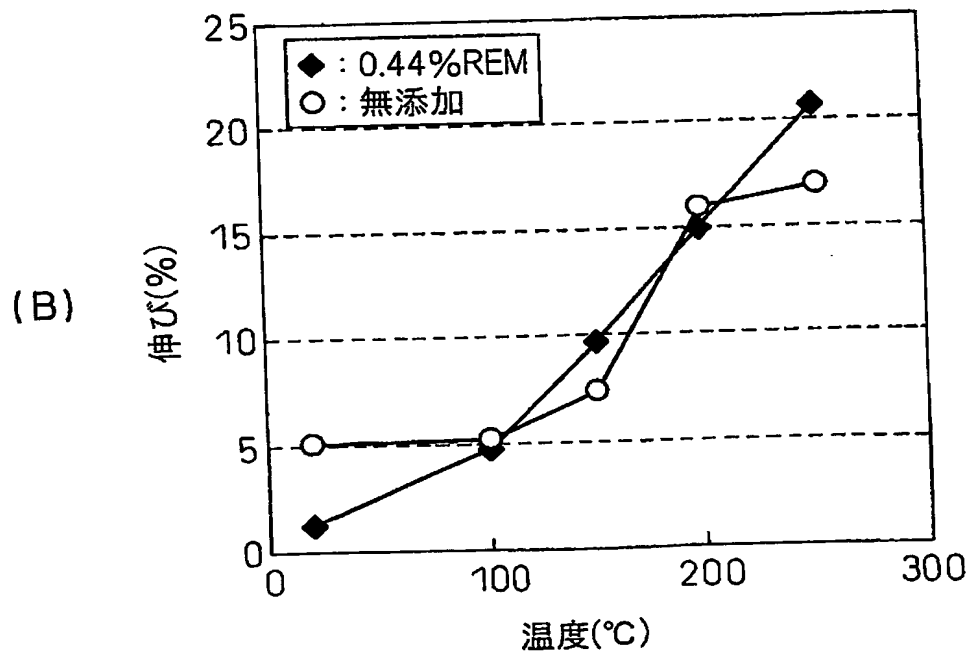
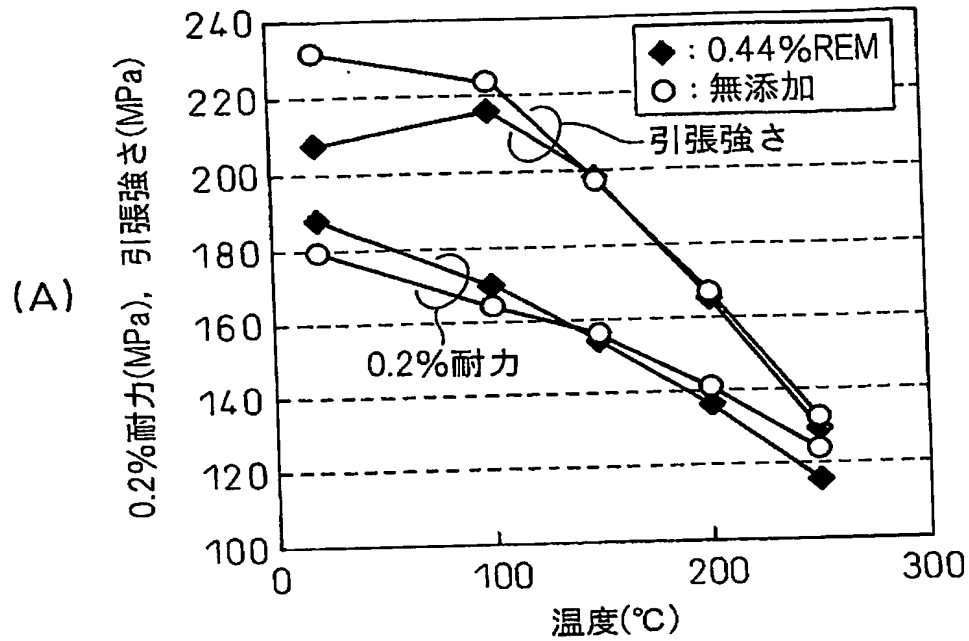
【図 5】

図 5



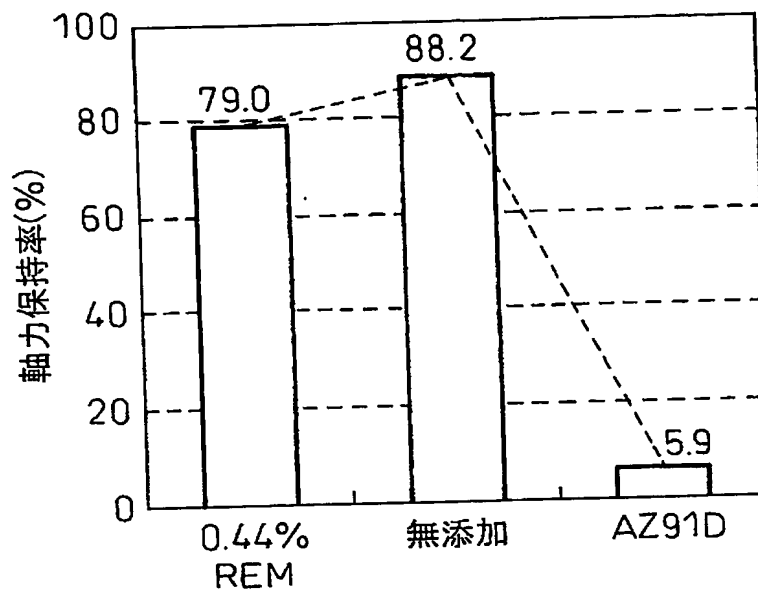
【図 6】

図 6



【図 7】

図 7



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐熱性と casting 性を同時に向上させて、適用範囲を拡大したダイカスト用耐熱マグネシウム合金および同合金のダイカスト製品を提供する。

【解決手段】 質量%で下記の組成：

Al：6%を超え10%以下、

Ca：1.8～5%、

Sr：0.05～1.0%、

Mn：0.1～0.6%、および

残部：Mgおよび不可避不純物

から成り、かつ、

Al含有量に対するCa含有量の比 Ca/Al が0.3～0.5であることを特徴とするダイカスト用耐熱マグネシウム合金。

耐食性向上のために0.1～3%のREM添加ができる。

【選択図】 図2

特願 2004-150393

出願人履歴情報

識別番号

[000003207]

1. 変更年月日

[変更理由]

住所

氏名

1990年 8月27日

新規登録

愛知県豊田市トヨタ町1番地

トヨタ自動車株式会社

特願 2 0 0 4 - 1 5 0 3 9 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 7 6 7 0 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝 2 丁目 3 番 3 号

氏 名

三菱アルミニウム株式会社